

6. 光化学烟雾的控制对策

控制反应活性高的有机物的排放

反应活性：大多数有机物与 HO 发生反应，其反应速度常数大体上反映了碳氢化合物的反应活性。

如何控制？

● 控制臭氧的浓度

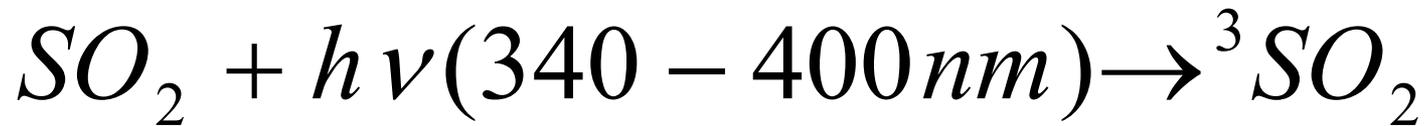
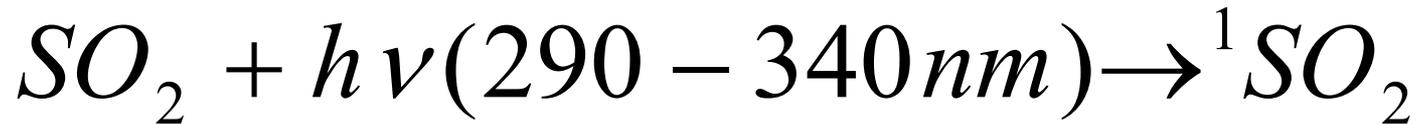
NO_x 、RH（碳氢化合物，氮氧化合物）的初始浓度大小，影响 O_3 的生成量和生成速度。



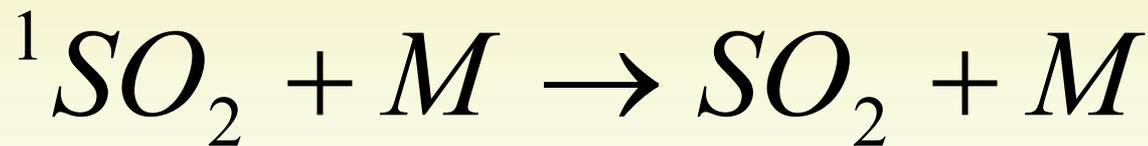
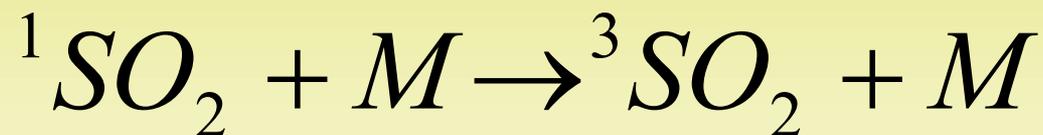
七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染

1. SO_2 的气相氧化

直接光氧化：低层大气光氧化形成激发态分子



$^1\text{SO}_2$ 为单重态，不稳定， $^3\text{SO}_2$ 为三重态是大气环境中重要的 SO_2 物质形态，能量较高的单重态分子跃迁到三重态或回到基态：

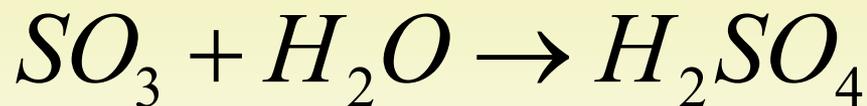


因此，激发态的 SO_2 主要以三重态存在，并进一步反应如下：



被自由基氧化

与 O_2 、 HO 自由基的反应

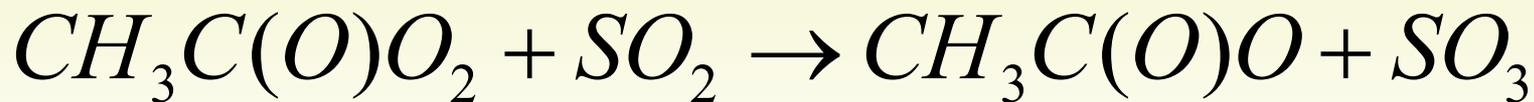
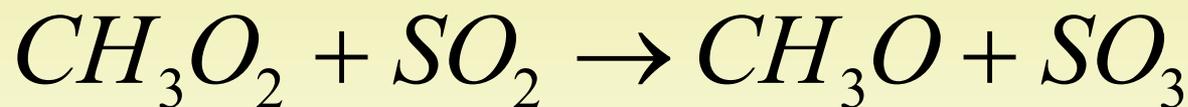
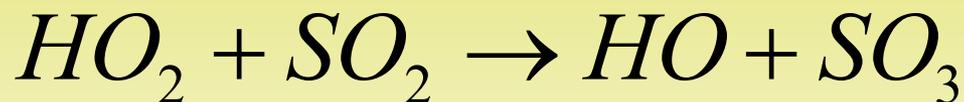
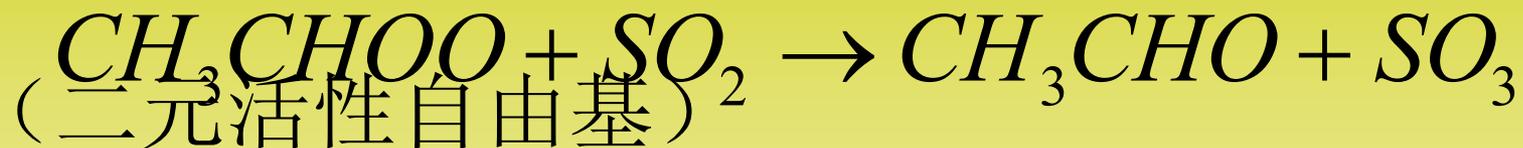


- 反应中生成的 HO_2 ，通过反应

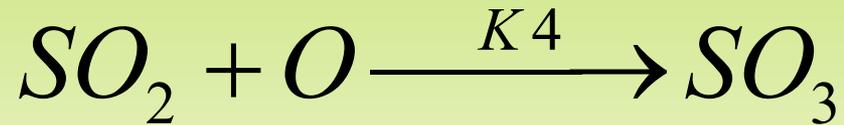


使得HO又再生，上述氧化过程又循环进行，其决定步骤为 SO_2 和HO的反应。

• 与其他自由基的反应



被氧原子氧化：



自由基对气相中SO₂损耗的贡献（p58, 表2-5）

表 2-5 自由基对气相中 SO₂ 损耗的贡献

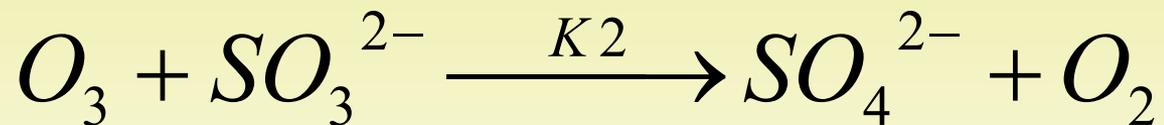
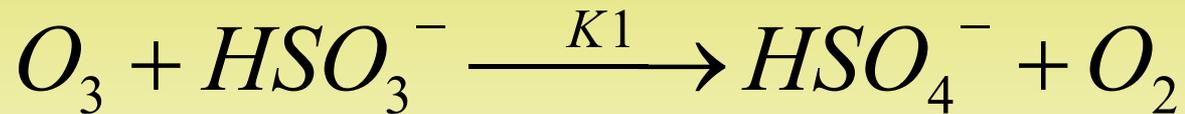
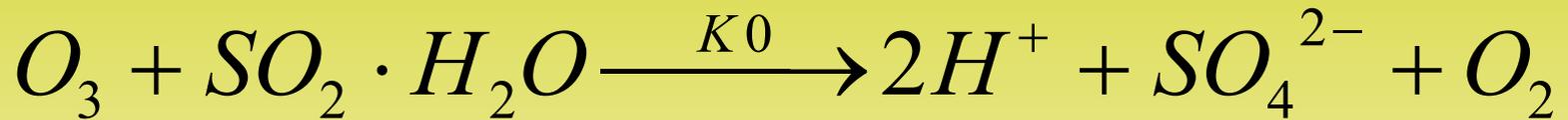
| 粒 种 | 粒种浓度(粒子数/cm ³) | k [cm ³ /(粒子数·s)] | SO ₂ 损耗(%/h) |
|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| HO | 10 ⁷ | 1.1×10^{-12} | 3.2 |
| O | 10 ⁶ | 5.7×10^{-14} | 2×10^{-3} |
| HO ₂ | 10 ⁹ | $< 1 \times 10^{-18}$ | $< 7 \times 10^{-4}$ |
| CH ₃ O ₂ | 10 ⁹ | $< 1 \times 10^{-18}$ | $< 1 \times 10^{-3}$ |

2. SO₂的液相氧化(略)

液相平衡：SO₂被水吸收



• 液相中 O_3 对 SO_2 的氧化：



微量的Fe、Mn可作为催化剂（p59-63）

3. 硫酸烟雾型污染

由于煤燃烧而排放出来的 SO_2 、颗粒物以及由 SO_2 氧化所形成的硫酸盐颗粒物所造成的大气污染现象

1952年12月伦敦烟雾

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

伦敦硫酸烟雾和洛杉矶光化学烟雾的区别：

1.时间：前者一般白天、夜间连续出现；
后者一般在白天，夜间消失。

2.主要污染物：

前者为颗粒物、硫酸雾、 SO_2

后者为HC、PAN、 NO_x 、醛类、 O_3

3.污染来源：

前者为燃煤。

后者为燃烧汽油、柴油等石油类产品

4.气象条件:

前者为冬季、气温低、湿度高、日光弱;
后者为夏季、气温高、湿度低、日光强.

5.危害作用:

前者对呼吸道刺激，对建筑材料损伤.

后者对眼睛和呼吸道刺激强烈，橡胶开裂.

6.性质:前者为还原型;后者为氧化型.

光化学烟雾与伦敦型烟雾的比较

表 2-6 伦敦型烟雾与洛杉矶烟雾的比较

| 项 目 | 伦 敦 型 | 洛 杉 矶 型 |
|---------|---------------------------|---|
| 概 况 | 发生较早(1873年),至今已多次出现 | 发生较晚(1946年),发生光化学反应 |
| 污 染 物 | 颗粒物、SO ₂ 、硫酸雾等 | 碳氢化合物、NO _x 、O ₃ 、PAN、醛类等 |
| 燃 料 | 煤 | 汽油、煤气、石油 |
| 气 象 条 件 | | |
| 季 节 | 冬 | 夏、秋 |
| 气 温 | 低(4℃以下) | 高(24℃以上) |
| 湿 度 | 高 | 低 |
| 日 光 | 弱 | 强 |
| 臭 氧 浓 度 | 低 | 高 |
| 出 现 时 间 | 白天夜间连续 | 白天 |
| 毒 性 | 对呼吸道有刺激作用,严重时导致死亡 | 对眼和呼吸道有强刺激作用。O ₃ 等氧化剂有强氧化破坏作用,严重时可导致死亡 |

注:本表摘自王晓蓉,1993。

完整版,请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网,专注于中科大、中科院考研

八 酸性降水

一、酸性降水的研究概况

酸沉降：湿沉降、干沉降。

干沉降：大气中的酸性物质在气流的作用下直接迁移到地面的过程。

酸性降水（湿沉降）：通过降水（雨、雪、冰雹等）将大气中的酸性物质迁移到地面的过程。

国外研究概况：

- 1872年英国化学家R. A. Smith在其《空气和雨：化学气象学的开端》一书中首先使用了“酸雨”这一术语；并指出酸雨对植物和材料是有害的。
- 二十世纪50年代中期，美国水生生态学家戈勒姆进行了一系列研究工作，揭示了降水的酸度同湖水和土壤酸度之间的关系，并指出降水酸度是矿物燃料燃烧和金属冶炼排出的二氧化硫造成的，但是此成果未受重视。



- 60年代间，瑞典土壤学家S.奥登首先对湖沼学、农学和大气化学的有关记录进行了综合性研究，发现酸性降水是欧洲的一种大范围现象，降水和地面水的酸度正在不断升高，含硫和含氮的污染物在欧洲可以迁移上千公里。
- 自70年代中期以来，酸雨范围迅速扩展到整个欧洲和亚洲地区，成为全球性的主要环境问题之一。

国内研究概况：

- 我国对酸雨的研究始于**70年代末期**。
- **1985~1986年**在全国范围内布设了**189个**监测站，**523个**降水采样点，对降水数据进行了全面系统的分析。
- 我国酸雨的主要致酸物质是硫酸盐，降水中 SO_4^{2-} 的含量普遍都很高。

九十年代末我国酸雨区域分布



酸雨的危害

高参考价值的题目、答案、学点笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



危害水生生物



破坏森林和土壤



酸雨对石像的腐蚀

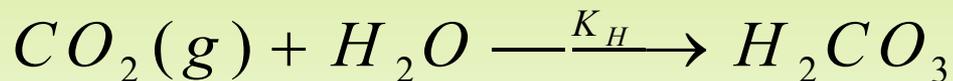


危害人体健康

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网 危害人体健康 科大科院考研

二、酸雨的限值和背景值

- 通常将pH为5.6作为判断酸雨的界限。
- 在清洁的大气中，可溶于水且含量比较大的酸性气体是 CO_2 。如果只把 CO_2 作为影响天然降水pH的因素，根据 CO_2 的全球大气浓度为330ppm，与纯水的平衡如下：



式中： K_H —— CO_2 水合平衡常数，即亨利系数 3.28×10^{-2}
摩 \cdot 升 $^{-1}$ \cdot 大气压 $^{-1}$

K_1 、 K_2 ——分别为碳酸的一级、二级电离常数
 4.30×10^{-7} 、 5.61×10^{-11}

- 它们的表达式为：

$$K_H = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}}$$

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

- 各组分在溶液中的浓度为：

$$[H_2CO_3] = K_H \cdot P_{CO_2}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 \cdot [H_2CO_3]}{[H^+]} = \frac{K_H \cdot K_1 \cdot P_{CO_2}}{[H^+]}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{K_H \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot P_{CO_2}}{[H^+]^2}$$

- 按电中性原理有：
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

- 将 $[H^+]$ 、 $[HCO_3^-]$ 、和 $[CO_3^{2-}]$ 代入上式，得：

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_H \cdot K_1 \cdot P_{CO_2}}{[H^+]} + \frac{2K_H \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot P_{CO_2}}{[H^+]^2}$$

$$[H^+]^3 - (K_w + K_H \cdot K_1 \cdot P_{CO_2}) \cdot [H^+] - 2K_H \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot P_{CO_2} = 0$$

- 式中： P_{CO_2} —— CO_2 在大气中的分压（ 3.04×10^{-4} 大气压）
 K_w ——水的离子积（ 1×10^{-14} ）
- 将 K_w 、 K_H 、 K_1 、 K_2 、 P_{CO_2} 这些已知数值代入上式，计算结果得 $pH=5.6$ 。若大气受到酸性物质的污染，降水的 pH 值就会进一步降低，因此一般将 $pH < 5.6$ 的降水称为酸雨。

降水的pH背景值（见表2-7）

表 2-7 世界某些降水背景点的 pH 值

| 地 点 | 样本数 | pH 值平均值 |
|-----------------------|-----|---------|
| 中国丽江 | 280 | 5.00 |
| Amsterdam(印度洋) | 26 | 4.92 |
| Porkflot(阿拉斯加) | 16 | 4.94 |
| Katherine(澳大利亚) | 40 | 4.78 |
| Sancarlos(委内瑞拉) | 14 | 4.81 |
| St. Georges(大西洋百慕大群岛) | 67 | 4.79 |

注：本表摘自刘嘉麒，1991。

三、降水的化学组成

(1) 降水的组成

- 大气中固定的气体组分：
- 无机物；
- 有机物；
- 光化学反应产物；
- 不溶物；

(2) 降水中的离子成分：

降水的主要化学组成：

阳离子： H^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+}

阴离子： SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 HCO_3^-

- SO_4^{2-} 、 NO_3^- 主要来自矿物质燃料的燃烧， Cl^- 来源于海洋作用，且 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。
- 大气颗粒物中的Fe、Mn、V等元素是催化剂，光化学反应的产物 O_3 、 H_2O_2 是 SO_2 的氧化剂。

- CaO 、 CaCO_3 、 NH_3 是酸性降水的具有“缓冲作用”的物质，其中降水中的 Ca^{2+} 提供了相对大的中和能力， NH_4^+ 的分布与土壤的性质有关，北方碱性土壤地区降雨中 NH_4^+ 含量相对高一些